

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-507488

(P2002-507488A)

(43) 公表日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 2 3 K 35/363		B 2 3 K 35/363	H
1/00	3 3 0	1/00	3 3 0 L
1/19		1/19	E
// B 2 3 K 103:10		103:10	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2000-537672(P2000-537672)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月23日 (1999.3.23)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年9月25日 (2000.9.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE 99/00851
 (87) 国際公開番号 WO 99/48641
 (87) 国際公開日 平成11年9月30日 (1999.9.30)
 (31) 優先権主張番号 198 13 023.6
 (32) 優先日 平成10年3月25日 (1998.3.25)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, I N, JP, KR, MX, RU, US, ZA

(71) 出願人 ソルファイ フルーオル ウント デリヴァーテ ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 ハノーヴァー ハンスーベックラー-アレー 20
 (72) 発明者 ウルリヒ セセケーコイロ
 ドイツ連邦共和国 フェルマルル ウーラントシュトラッセ 6
 (72) 発明者 ヨアヒム フレーゼ
 ドイツ連邦共和国 ハノーファー ブライトハウプトシュトラッセ 2
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規フラックス

(57) 【要約】

アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる部材を、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩又はアルカリ金属フッ化物／フッ化亜鉛-混合物をベースとするフラックスを使用して、600℃までの温度でハンダ付けすることができる。他のフラックス、例えばフルオロアルミニウム酸カリウムをベースとするフラックスを付加的に使用することもできる。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩-フラックス、特にフルオロ亜鉛酸カリウムまたはセシウムフラックスはフラックスとして作用するだけでなく、部材の表面上に亜鉛およびフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩を析出することにより、表面品質を改善する。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩をベースとする新規フラックスも記載されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ付け法において、フラックスがフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩又はアルカリ金属フッ化物およびフッ化亜鉛の混合物を含有し、かつ温度390℃～600℃の範囲で、有利に420～600℃の範囲でハンダ付けを行う、アルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ付け法。

【請求項2】 フラックス中にフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムを含有している、請求項1記載の方法。

【請求項3】 フラックス中にフルオロ亜鉛酸セシウムを含有している場合、フルオロ亜鉛酸セシウムが5モル%を上回る量で存在する、請求項1記載の方法。

【請求項4】 フラックス中にフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムを30質量%を上回る量で含有している、請求項1記載の方法。

【請求項5】 フラックス中にフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムを50質量%またはそれ以上の量で含有している、請求項4記載の方法。

【請求項6】 フラックスがフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩からまたはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩および助剤からなる、請求項1記載の方法。

【請求項7】 420～590℃の範囲の温度でハンダ付けする請求項1記載の方法。

【請求項8】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩に加えてフルオロアルミニウム酸カリウムまたはフルオロアルミニウム酸セシウムを95質量%までの量で含有している、請求項1記載の方法。

【請求項9】 フラックスが結合剤、ハンダ合金、ハンダ合金前駆体または懸濁液安定化剤のような助剤を含有する請求項1または6記載の方法。

【請求項10】 フラックスがフルオロ珪酸金属塩、有利にフルオロ珪酸アルカリ金属塩を含有する請求項9記載の方法。

【請求項11】 フラックスがフルオロ珪酸金属塩、有利にフルオロ珪酸ア

ルカリ金属塩、特にフルオロ珪酸カリウムを少なくとも5～95質量%の量で、ハンダ合金前駆体として含有する、アルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ不含ハンダ付けのための請求項1記載の方法の変法。

【請求項12】 フラックスを水性またはアルコール性懸濁液の形で使用する、請求項1記載の方法。

【請求項13】 調節された雰囲気中でハンダ付けするか、または非酸化性火炎中でハンダ付けする請求項1記載の方法。

【請求項14】 アルミニウムのMg-含有合金をハンダ付けする、請求項1記載の方法。

【請求項15】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩、ハンダ合金前駆体並びに場合によりフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩を含有するか、またはこれらからなる、アルミニウムおよびアルミニウム合金をハンダ付けするために使用可能なフラックス。

【請求項16】 フルオロ亜鉛酸セシウムを5モル%より多く、有利には30質量%より多く、ただし100質量%より少量で含有する、アルミニウムおよびアルミニウム合金をハンダ付けするために使用可能なフラックス。

【請求項17】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩5～95質量%およびハンダ合金、ハンダ合金前駆体、例えば珪素、銅、亜鉛および／またはゲルマニウム、またはフルオロ珪酸アルカリ金属塩、5～95質量%を含有するか、これらからなるフラックス。

【請求項18】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩5～90質量%、ハンダ合金前駆体5～90質量%およびフルオロアルミニウム酸カリウム5～90質量%を含有するかまたはこれらからなる、請求項15記載のフラックス。

【請求項19】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩5～95質量%およびフルオロ珪酸アルカリ金属塩95～5質量%を含有するか、またはこれらからなるフラックス。

【請求項20】 アルカリ金属がカリウム、セシウムまたはルビジウムである、請求項15から19までのいずれか1項記載のフラックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はアルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ付けのための新規フラックス、ハンダ付け法およびハンダ付けされた部材に関する。

【0002】

アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる部材の構造群（例えば、自動車用冷却器または熱交換器）はこれらの部材のハンダ付け（硬質ハンダ付け）により製造することができる。相互にハンダ付けすべき部材の表面から酸化物付着物を除去するフルオロアルミニウム酸をベースとするフラックスを使用することが有利である。フルオロアルミニウム酸カリウムをベースとするフラックスはアルミニウムまたはマグネシウム低含量のアルミニウム合金のために特に好適である。そのような方法は英国特許第1438955号明細書中に開示されている。相応するフラックスの製造は例えば、US-A4428920 (Willenberg) およびUS-A5318764 (Meshri) に、並びにUS-A4579605 (Kawase) に記載されている。

【0003】

フルオロアルミニウム酸のセシウム塩を含有するフラックスは例えばUS-A4670067 (Suzuki) およびUS-A5171377 (Shimizu) に記載されている。付加的にフルオロアルミニウム酸カリウム-フラックスを含有してよい、この種のフラックスは、特に高いマグネシウム含量のアルミニウム合金のハンダ付けに好適である。

【0004】

ハンダ付けの際には、結合すべき部材上にフラックス（例えば、懸濁液の形で）並びにハンダ合金を担持するというように実施する。部材を所望の位置に組み立て、加熱する。最初に、フラックスが溶け、表面を精製し、次いでハンダが溶ける。引き続き、これらの部材を冷却する。

【0005】

US-A5190596は、フラックスにハンダ合金の代わりに、ハンダ付けする際にアルミニウムと共融混合物を形成する金属を添加することができること

を教示している。好適な金属は銅、亜鉛およびゲルマニウム、特に珪素である。

一定のフルオロ珪酸金属塩を一定量で添加することは、ハンダ合金を必要ないものとする（EP-A-810057およびドイツ特許出願第19636897.9号明細書参照）。前記の特許出願明細書中には、フルオロ珪酸カリウムを6～50質量%含有している、フルオロアルミニウム酸カリウム-フラックスおよびフルオロ珪酸カリウムの混合物は、ハンダ合金を不必要なものとする、ということが開示されている。

【0006】

冒頭に記載されている、英国特許第1438955号明細書は、5モル%までの、少量のフッ化亜鉛アルカリ金属塩はフラックス中で容認されうる、ということに記載している。しかしながら、その存在は融点の低下に関して決して利点をもたらさず、むしろ全てのものは融点を上昇させる効果を有していると思われる。US-A4645119（Haramaki）は、 ZnF_2 3～30質量%を、場合により $KZnF_3$ の形で含有する、フルオロアルミニウム酸カリウムをベースとするフラックスを開示する。フッ化亜鉛はハンダ付け温度で分解し、この金属亜鉛は相互にハンダ付けすべき部材のハンダ付けした部分をまたは全表面を被覆し、アルミニウムに改良された耐腐食性を付与する。

【0007】

本発明の課題は、新規適用法並びにこのために適用可能な新規のフラックスを提供することである。この課題は、本発明による方法、新規融剤および新規フラックスにより解決する。

【0008】

錯体フッ化物をベースとするフラックスの使用下にアルミニウムおよびアルミニウム合金をハンダ付けするための本発明による方法は、フラックスがフルオロ珪酸アルカリ金属塩、またはアルカリ金属フッ化物およびフッ化亜鉛の混合物を融剤として含有し、温度420～600℃の範囲で、有利に590℃を下回る温度でハンダ付けを行うことからなる。

【0009】

フルオロ珪酸アルカリ金属塩もしくはアルカリ金属フッ化物およびフッ化亜

鉛の混合物が、この温度でフラックス作用を示すということは、予期しえない認識であった。意外にも、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩は、使用したフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩の融点よりかなり低い温度でハンダ付けを実施する場合にも、フラックスとして作用する。 $KZnF_3$ および K_2ZnF_4 の融点は、例えば $870^{\circ}C$ および $737^{\circ}C$ であり、 $600^{\circ}C$ を下回る温度では全くハンダ付けの工程には入らないはずである。次の説明を行うことができる：ハンダ形成成分、例えば珪素の存在において、 $Al-Si$ 共融混合物が生じる。これは電気化学的工程によりフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩—フラックスをその場で形成し；例えば $KZnF_3 + Al$ ($Al-Si$ 合金から) が $KAlF_4$ または KF および AlF_3 と Zn —金属との形成下に反応すると理解される。しかしながら、このことはハンダ付け工程および Zn の形成のような現象を説明するための、解説的試みであるに過ぎない。

【0010】

1種または複数種のアルカリ金属フッ化物とフッ化亜鉛との混合物は使用可能なハンダ付けを生じる。アルカリ金属フッ化物対フッ化亜鉛のモル比は約1:1の範囲、例えば1:1.05~1.05:1、である。しかしながら、両方の成分の一方が大過剰で存在してもよく、特にフッ化亜鉛が大過剰であってよい。しかしながら、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はより良好なハンダ付けを生じるので、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩を使用するのが有利である。

【0011】

“フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩” という概念は、一般式 $(MF)_x \cdot (ZnF_2)_y$ 、(式中、 $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ 、および $0 < x \leq 4$ 並びに $0 > y \leq 4$) の化合物を包含する。“アルカリ金属フッ化物” とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムのフッ化物を包含する。

【0012】

有利には、 x および y は整数であり、すなわち相互に独立して1、2、3または4であり；しかしながら、 x および y は相互に亜化学量論比 (substoichiometric Verhaeltnis) であってもよい。その場合、 x 、 y またはこれら両方が0より大きく、しかしながらいずれも整数を示さない。この場合は y が x より大き

いのが有利である。

【0013】

概念“フラックス”は本発明の範囲においては、ハンダ付けの際に所望される表面清浄作用（特に酸化物層の除去）を示す全ての化合物を包含する。このフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩からなっており；他のフラックスは含有されていない。このフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩と共に他のフラックスを有していてもよい。例えばこのフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩とフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩、例えばフルオロアルミニウム酸カリウムおよび／またはフルオロアルミニウム酸セシウムとの混合物であってもよい。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩は純粋な化合物であってもよいし、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩の混合物であってもよい。例えば純粋なフルオロ亜鉛酸カリウムまたは純粋なフルオロ亜鉛酸セシウムを使用することができる。この際、これは1相または複数の相で存在する化合物であってもよい。例えば、純粋な $KZnF_3$ または $KZnF_3$ および K_2ZnF_4 の混合物を使用することができる。しかしながら、異なるアルカリ金属カチオンを有する相応する混合物を使用することもできる。

【0014】

有利なフルオロ亜鉛酸塩はフルオロ亜鉛酸カリウムおよびフルオロ亜鉛酸セシウムである。勿論、これらは混合物としても含有されていてよい。

【0015】

フルオロ亜鉛酸セシウムを唯一のフルオロ亜鉛酸塩として含有している場合、これは5質量%以上の量で存在する。フラックス中にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩を30質量%より多量に、特に50質量%以上含有するのが有利である。パーセンテージによる記載は使用したフラックスを100質量%として、これに基づく。これが純粋なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩—フラックスでない場合、他のフラックス、特にフルオロアルミニウム酸カリウムおよび／またはフルオロアルミニウム酸セシウムをベースとするフラックスは、この混合物の100質量%に対する残分である。

【0016】

このフラックスは助剤を添加することなく、そのものとして多方面に使用することができる。例えばハンダメッキしたアルミニウム板を純粋なフラックスでハンダ付けすることができる。使用調製済みの組成物は、所望の場合にはフラックスの他に助剤を包含してよい。このフラックスは例えば結合剤、分散化剤、ハンダ合金、ハンダ合金一前駆体、ハンダ形成材料、例えばフルオロ珪酸金属塩、特にフルオロ珪酸アルカリ金属塩、または安定化剤のような助剤を包含している。本発明による方法においては、純粋なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩からなるフラックス、並びに付加的にフルオロアルミニウム酸カリウムおよび／または助剤を含有するフラックスが非常に良好に適用可能である。

【0017】

フラックス中に結合剤が含有されている場合、これは有利には10～90質量%の量で含有されている。ハンダ合金がフラックス中に含有されている場合、これは有利に25～75質量%の量で含有されている。このフラックスはUS特許第5100048および同第5190596中に記載されているように、ハンダ形成金属、例えば珪素、銅またはゲルマニウムを含有している。これらは、約10～約80質量%の量で含有されている。前記の量に関する記載は、下回っても、上回ってもよい。効果的に有効な最少量または最大量は手動実験（ハンダ付け実験）により調べることができる。

【0018】

ハンダ合金一前駆体はフルオロ珪酸金属塩、例えばフルオロ珪酸アルカリ金属塩、例えばヘキサフルオロ珪酸カリウムを含有している。これを含有している場合、この量は有利に5～95質量%の範囲である。

【0019】

前記パーセンテージの記載は使用した全フラックスを100質量%として、これに関連づける。

【0020】

DE一出願19636897.9中に記載されているように、フラックスが K_2SiF_6 を少なくとも6質量%含有している場合、ハンダ不含有でハンダ付けすることができる。EP-A-810057によれば、この同じことは、フルオロ珪

酸金属塩、例えば Cs_2SiF_6 、 CsHSiF_6 、または CsKSiF_6 、を7～15質量%含有する、フラックスにも該当する。 K_2SiF_6 においては、このために25～50質量%が、更には75質量%までが有利である。しかしながら、フルオロ珪酸金属塩がわずかな量で、例えば1から6質量%未満までの量で、フラックス中に含有されている場合でも、フラックス特性はハンダ付けすべき表面の湿潤特性に関して、並びにフラックスの融点に関してもプラスに影響を与える。

【0021】

懸濁液の形でフラックスを使用することを計画する場合、懸濁液を安定化する分散剤を含有していてもよい。

【0022】

このフラックスはアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる結合すべき部材上に公知法で担持することができる。静電的噴霧技術を基礎とする乾燥適用はフラックスの良好な流動体化特性により可能である。選択的に、フラックスを水性または有機懸濁液の形で、またはペーストとして結合すべき部材上に適用することも可能である。水性または有機懸濁液はフラックスを有利に15～75質量%含有する。有機液体、有利には通常有機溶剤として使用される物質、例えばアルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノールまたはイソプロパノール並びにポリオール、中のフラックスの懸濁液も使用することができる。他の有機液体（キャリアー）、はエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテル、ケトン、例えばアセトン、アルコール、ジオールまたはポリオールのエステルである。ペーストとして適用するための結合剤は、例えばエチルセルロースである。有機溶剤、例えばアセトン中に可溶性である、膜形成剤、通常ポリマーを用いて、フラックスを場合によりハンダまたはハンダ前駆体と共に部材上に担持することができ、溶剤の蒸発後に強固に接着するフィルムが生じる。好適なポリマーは、例えば（メター）アクリレートである。次いで、ハンダ付けの際に膜形成剤は蒸発する。

【0023】

適用の際に、必要である場合、ハンダ合金はフラックス中に含有されていてよ

く（添加混合粉末として）、ハンダ付けされるべき部材上にメッキとしてすでに担持されていてもよく、またはフラックスに付加的に担持されてもよい。

【0024】

ハンダ付け温度は使用したハンダまたはハンダ形成金属またはハンダ形成物質に依存する。ハンダ合金－液化温度（liquidus temperature）が450℃を下回る場合は、軟質ハンダ付け（＝“soldering”）の定義に相当し、それを越えると硬質ハンダ付け（＝“brazing”）に相当する。低温溶融ハンダ、例えばすでに390℃から溶融する亜鉛－アルミニウム－ハンダまたはすでに450℃から溶融する純粋な亜鉛－ハンダをハンダ付けに使用することができる。他のハンダは高温でハンダ付けすることができる。Al－Si－[Cu]－ハンダは[530℃]から、もしくは575℃から使用することができる。

【0025】

一般には、600℃までのハンダ温度が十分である。有利には390℃～600℃で、特に420～590℃でハンダ付けする。この際、周囲圧で実施する。例えば真空中での、フラックスの蒸発下での、例えば特開平3-099795号明細書中に記載されているようなハンダ付けは本願発明の範囲ではない。火炎ハンダ付けまたは炉ハンダ付けを、特に不活性雰囲気中で（例えば、N₂－雰囲気中で）実施できる。

【0026】

本発明による方法のために、公知フラックスを使用することができる。日本特許出願71/293699は例えば、一定のモル比のフルオロ亜鉛酸カリウムからなるフラックスを開示している。US-A4645119はフルオロアルミニウム酸カリウムをベースとし、フルオロ亜鉛酸カリウムも含有するフラックスを開示している。このフルオロ亜鉛酸カリウムは腐食を改善するための添加物として使用されるのであり、フラックスとしてではない。ヨーロッパ特許出願EP-A-0659519はアルミニウムハンダ付けのためのフラックスを開示しており、このフラックスはフッ化カリウム、フッ化亜鉛およびフッ化アルミニウムを一定の範囲内で含有する。ここでもフルオロ亜鉛酸カリウムを含有することが可能である。

【0027】

次に本発明方法に使用可能であり、同様に本発明の課題である新規フラックスを記載する。

【0028】

本発明の課題は、アルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ付けに使用可能なフラックスであり、このフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩およびハンダ合金または特にハンダ合金前駆体を含有しており、場合によりフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩および場合により助剤を含有するか、またはこれらからなる。アルカリ金属とは、有利にカリウム、セシウムおよびルビジウムである。有利なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムであり；有利なハンダ合金前駆体は珪素、銅、亜鉛またはゲルマニウムまたはフルオロ珪酸金属塩、有利にフルオロ珪酸アルカリ金属塩、特にフルオロ珪酸カリウムおよび／またはフルオロ珪酸セシウムである。所望の場合、常用の助剤、例えば結合剤、キャリアーまたは安定化剤を含有してよい。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はすでに2質量%からハンダ挙動にプラスの影響を確認可能である。助剤、例えば結合剤をフラックスの全量に対して10～90質量%の量で含有してよい。フラックスは実施形においては有利にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩を（唯一のフラックス作用を有する成分として）5～95質量%の量で、およびハンダまたはハンダ前駆体を5～95質量%の量で含有するか、またはこれらからなる。

【0029】

フラックス中にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩およびハンダ合金またはハンダ合金前駆体に加えて、更にフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩を含有している場合、この量は有利にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩5～90質量%、ハンダまたはハンダ金属前駆体5～90質量%およびフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩5～90質量%である。このフラックスはこれらの成分からなっているてもよく、または助剤をフラックスの全量に対して10～90質量%の量で含有してよい。特に有利な実施形によれば、フラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩、フルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩並びに少なくとも1種のハンダ金

属前駆体を含有する。有利なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はフルオロ亜鉛酸カリウムおよびフルオロ亜鉛酸セシウムであり、有利なハンダ合金は珪素、ゲルマニウム、亜鉛または銅またはフルオロ珪酸アルカリ金属塩、有利にはフルオロ珪酸カリウムまたはフルオロ珪酸セシウムである。このフラックスは前記成分からなっていてよい。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩は有利に2～20質量%、フルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩は20～80質量%の量でおよびハンダ合金前駆体は10～50質量%の量でフラックス中に含有されている。所望の場合は常用の助剤、例えば結合剤、キャリアーまたは安定化剤（懸濁液用）を含有していてよく、有利にはフラックスの全量に対して30～70質量%の量で含有する。

【0030】

更に、本発明の課題はフラックスであり、このフラックスはアルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ付けに使用可能であり、かつフルオロ亜鉛酸セシウムを5質量%より多く、有利には5モル%より多く、しかしながら100質量%未満、並びにフルオロアルミニウム酸カリウムまたはフルオロアルミニウム酸セシウムを100質量%に対する残分として含有する。このフラックスはフルオロ亜鉛酸セシウムを有利に30質量%より多く、特に50質量%以上含有する。所望の場合には常用の助剤、例えば結合剤、キャリアーまたは安定化剤を含有していてよい、このフラックスの利点は、マグネシウム含有アルミニウム合金をも非常に良好にハンダ付けすることができるということである。このことはセシウムカチオンに起因する。従って、選択的にフルオロ亜鉛酸カリウムとフルオロアルミニウム酸セシウムまたはフルオロ亜鉛酸セシウムとの混合物も非常に良好に使用可能である。

【0031】

本発明によるフラックスもしくは本発明によるフラックスの使用下に製造したアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるハンダ付けされた部材からなる構造群も同様に本発明の対象である。

【0032】

必要なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩の製造は、種々の方法で行うことができ

る。例えば、アルカリ金属フッ化物、例えばフッ化セシウムまたはフッ化カリウム、をフッ化亜鉛と所望の比で熔融する。選択的に水溶液中で作業することもできる。こうして、アルカリ金属フッ化物およびフッ化亜鉛の水溶液からフッ化亜鉛アルカリ金属塩の形成下に反応させ、析出したフッ化亜鉛アルカリ金属塩を所望の場合単離する。このためには所望の場合酸化亜鉛および水性HFから新たに製造されたフッ化亜鉛一溶液を、所望の場合水酸化カリウムおよび水性HFから新たに製造されたフッ化カリウム溶液と反応させる。後処理は析出した固体物質を上澄み水溶液から分離し、次いで乾燥するというように実施する。その他の方法としてはアルカリ金属ピフルオリド（すなわち、HFおよびアルカリ金属フッ化物の付加物）の溶液を酸化亜鉛と反応させることも考慮する。こうして、アルカリ金属フッ化物および／またはフッ化亜鉛を、他のアルカリ金属塩もしくは亜鉛塩をHFまたはアルカリ金属ピフルオリドまたはアンモニウムピフルオリドを用いて塩交換することにより溶液中で生じさせることができる。

【0033】

熱分析およびX線分析に基づく、相ダイアグラムに関するインフォメーションは、O. Schmidt-Dumont およびHorst Borst Bornefeld (Z. anorg. allgem. Chem. 287 (1956), 120-137) 中に記載されている。Cs₄Zn₃F₁₀に関する情報は、D. Babelにより記載されている (Z. Naturforsch. 20a (1965), 165-166)。フルオロ金属酸塩の新規製法は、M. K. Chaudhuri, S. K. GhoshおよびZ. Hiesé (J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), 1763-1964) により記載されている。

【0034】

公知技術において受け止められているのとは異なり、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩は、600℃以下の温度でのアルミニウムハンダ付けもしくはアルミニウム合金、例えばMg-Al合金のハンダ付けにおいて、フラックスとして好適である。フラックス蒸気での真空中での作業は必要ない。残留物は腐食性ではなく、その上に塗料を塗ることができる。公知フラックスの多様さが予期されなかったほどに広がる。

【0035】

次に、実施例につき本願を詳細に説明するが、本願発明はこれにより限定され

るものではない。

【0036】

実施例

実施例1：

フルオロ亜鉛酸カリウム (JF009400) の製造

酸化亜鉛を水性HFと反応させて、フッ化亜鉛溶液にする(溶液1)。溶液1を攪拌下に予め製造したKF・HF-水溶液(KF23.3gおよびHF16gからの溶液2)に添加する。1時間後攪拌し、析出した固体から濾別する。固体を110℃で換気乾燥棚中で乾燥する。

【0037】

収率：(理論値の)95.4%

分析：XRDは純粋な $KZnF_3$ を証明する；参照スペクトルで同定(図1/7参照)。DTAは650℃まで全く相転換を示さない。

【0038】

実施例2：

フルオロ亜鉛酸セシウム (JF009403) の製造

$CsOH$ 30gを水性HFと反応させて $CsF \cdot HF$ の溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛16.3gを少量当て添加する。後処理は実施例1に記載のように行う。

【0039】

収率：(理論値の)52.8%

分析： Cs 33.9%、 Zn 37.9%

XRD(添付1)、参照スペクトルなし(図2/7参照)。

【0040】

DTA：多くの開始(onset)、特に368.5℃、558.8℃および664.6℃。

【0041】

実施例3

フルオロ亜鉛酸セシウム (JF009404) の製造

CsOH60gを水性HFと反応させてCsF・HFの溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛16gを少量当て添加する。後処理は実施例1に記載のように行う。

【0042】

収率：（理論値の）52.8%

分析：Cs49.0%、Zn27.2%

XRD（添付1）、参照スペクトルなし（図3/7参照）。

【0043】

DTA：小さい開始499℃、メインピーク583℃開始。

【0044】

実施例4

フルオロ亜鉛酸セシウム（JF009415）の製造

実施例3と同様に実施するが、約90℃で2.5時間後攪拌する。後処理は実施例1に記載のように行う。

【0045】

収率：（理論値の）67.3%

分析：Cs58%、Zn26.1%

XRD、参照スペクトルなし（図4/7参照）。

【0046】

実施例5

フルオロ亜鉛酸セシウム（JF009418）の製造

CsOH45gを水性HFと反応させてCsF・HFの溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛16.3gを少量当て添加し、約80℃で2時間後攪拌する。後処理は実施例1に記載のように行う。

【0047】

収率：（理論値の）73.5%

分析：Cs85.5%、Zn36.2%

XRD、参照スペクトルなし（図5/7参照）。

【0048】

DTA：502.4℃、556.3℃および586.4℃で開始。

【0049】

実施例6：

フルオロ亜鉛酸ナトリウム（JF009419）の製造

NaOH 16 gを水性HFと反応させてNaF・HFの溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛32.6 gを少量当て添加する。後処理は実施例1に記載のように行う。

【0050】

収率：（理論値の）95.0%

分析：XRD、参照スペクトル201182で同定（図6／7参照）。

【0051】

DTA：648.4℃で開始。

【0052】

実施例7：

フルオロ亜鉛酸ルビジウム（JF009420）の製造

RbOH 20.5 gを水性HFと反応させてRbF・HFの溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛16.3 gを少量当て添加する。後処理は実施例1に記載のように行う。

【0053】

収率：（理論値の）93.8%

分析：XRD、参照スペクトル201016（図7／7参照）。

【0054】

DTA：638.6℃および683.9℃で最大。

【0055】

ハンダ付けテスト

一般的ハンダ付け条件：

ハンダまたはハンダメッキを有しているかまたは有していない、アルミニウムクーポンもしくはAlMgクーポン〔25×25mm〕上に、表面上にフラックスの均質な分布を得るために、一定量のフラックスをイソプロパノール1～2

滴と共にクーポン表面上にすり込む。引き続き、このクーポンにアルミニウム山形材〔約45°、長さ40mm、高さ5mm〕を備え、イソプロパノールが蒸発するまで待つ。このクーポンを調節した雰囲気〔窒素、露点-40℃〕により満たされた、予加熱したハンダ炉〔ZnAl-ハンダにおいては約400℃、AlSi(Cu)-ハンダにおいては約520℃〕中に配置し（いわゆるCAB-硬質ハンダ付け（CAB-Brazing））、かつハンダ付け温度〔クーポンと山形材とのハンダ付け、それぞれのハンダにより600℃まで〕に加熱する〔いわゆるCAB硬質ハンダ付け工程〕。Nocolok^(R)はフルオロアルミニウム酸カリウムである。

【0056】

【表1】

フラックス/被覆	3 g/m ² Al 3003+ Al-山形材	5 g/m ² Al 3003+ Al-山形材	7 g/m ² Al 3003+ Al-山形材	5 g/m ² Al 3003+ Al-山形材	5 g/m ² 4060でメッキしたAl+ Al-山形材	10 g/m ² 4060でメッキしたAl+ Al-山形材	10 g/m ² AlMg1+ハンダ +AlMg1- 山形材	10 g/m ² AlMg1+ハンダ +Al-山形材	10 g/m ² AlMg1+ハンダ +Al-山形材	5 g/m ² Al+ハンダ AlMg1-山形材
JF 009400 KZnF ₃				ハンダAlSi12.100% までハンダ接合	非常に良好にハンダ接合	十分にハンダ接合、6分	Zn-ハンダ1.5cm ハンダ接合せず			
JF 009403 CsZnF ₃					不均質なハンダ接合					
JF 009404 CsZnF ₃		ZnAl ₅ /2 100% までハンダ接合			非常に良好にハンダ接合					
JF 009415 C ₂ ZnF ₄					1.5cm ハンダ接合せず	1.5cm ハンダ接合せず				
JF 009400 JF 009400+ Si 粉末 2:1	非常に良好にハンダ接合、100%	非常に良好にハンダ接合、100% 過多のハンダ			非常に良好にハンダ接合、100% 過多のハンダ		ハンダ接合せず			
JF 009400 JF 009400+ AlSi 12:1			非常に良好にハンダ接合、100%		非常に良好にハンダ接合、100%					
JF 009403 JF 009403+ AlSi 12:1			ハンダ接合せず		1.5cm ハンダ接合せず					
JF 009404 JF 009404+ AlSi 12:1		1.5cm ハンダ接合せず	>90% ハンダ接合		非常に良好にハンダ接合、100%					
KF+ZnF ₂ (すり込み)			ハンダ接合せず		非常に良好にハンダ接合、100%					
JF 009404+ JF 009404+ K ₂ SiF ₆ 1:2すり込み			15 g/m ² で 非常に良好にハンダ接合							
CsAlF ₄ / JF 009404				ZnAl ₅ -ハンダ 100%まで、 Zn-ハンダ 100%まで			Zn-ハンダ ハンダ接合せず			

【0057】

【表2】

フラックス/被覆	3 g/m ² Al 3003+ Al-山形材	5 g/m ² Al 3003+ Al-山形材	7 g/m ² Al 3003+ Al-山形材	5 g/m ² Al 3003+ Al-山形材	5 g/m ² 4050でメッキしたAl-山形材	10 g/m ² 4050でメッキしたAl-山形材	10 g/m ² AlMg1+ハンダ +AlMg1-山形材	10 g/m ² AlMg1+ハンダ +Al-山形材	5 g/m ² Al+ハンダ AlMg1-山形材
JF 009404 JF 009404 /No 0000k [Ⓟ] 1:1 混合				ハンダ4145 100%ハンダ 接合			ハンダ接合せ ず	AISI 12 50%までハンダ 接合	ハンダAISI 12 100%までハン ダ接合
JF 009400 JF 009400 /K2SiF6 1:2 すり込み		非常に良好に ハンダ接合 100%							
JF 009400 JF 009400 /No 0000k [Ⓟ] 1:1 混合				ハンダ4145 100%までハン ダ接合					
JF 009418				100%までハン ダ接合	100%までハン ダ接合				
JF 009419					単に点状の ハンダ接合				
JF 009420				ハンダAISI 12 100%までハン ダ接合	100%までハン ダ接合		15 g/m ² ハンダAISI 12 を用いて、ク ーボン6063 ポソ+山形材 6063 100%までハン ダ接合	ハンダAISI 12 を用いて、ク ーボン6063 +Al-山形材 100%ハンダ接 合	
JF 009404 JF 009404+ Si 粉末 2:1			良好にハンダ 接合、60%						
JF 009400 JF 009400+ Si-融剤 2:1			良好にハンダ 接合、100%						
JF 009404 JF 009404+ Si-融剤 2:1			良好にハンダ 接合、60%						

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年3月10日(2000. 3. 10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ付け法において、フラックスがフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩又はアルカリ金属フッ化物およびフッ化亜鉛の混合物を含有し、アルカリ金属がカリウム、セシウムまたはルビジウムであり、かつ温度420～590℃の範囲でハンダ付けを行う、アルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ付け法。

【請求項2】 フラックス中にフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムを含有している、請求項1記載の方法。

【請求項3】 フラックス中にフルオロ亜鉛酸セシウムを含有している場合、フルオロ亜鉛酸セシウムが5モル%を上回る量で存在する、請求項1記載の方法。

【請求項4】 フラックス中にフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムを30質量%を上回る量で含有している、請求項1記載の方法。

【請求項5】 フラックス中にフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムを50質量%またはそれ以上の量で含有している、請求項4記載の方法。

【請求項6】 フラックスがフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩からまたはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩および助剤からなる、請求項1記載の方法。

【請求項7】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩に加えてフルオロアルミニウム酸カリウムまたはフルオロアルミニウム酸セシウムを95質量%までの量で含有している、請求項1記載の方法。

【請求項8】 フラックスが結合剤、ハンダ合金、ハンダ合金前駆体または懸濁液安定化剤のような助剤を含有する請求項1または6記載の方法。

【請求項9】 フラックスがフルオロ珪酸アルカリ金属塩を含有し、アルカリ金属がカリウム、セシウムまたはルビジウムである、請求項8記載の方法。

【請求項10】 フラックスがフルオロ珪酸アルカリ金属塩、特にフルオロ珪酸カリウムを少なくとも5～95質量%の量で、ハンダ合金前駆体として含有する、アルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ不含ハンダ付けのための請求項9記載の方法。

【請求項11】 フラックスを水性またはアルコール性懸濁液の形で使用する、請求項1記載の方法。

【請求項12】 調節された雰囲気中でハンダ付けするか、または非酸化性火炎中でハンダ付けする請求項1記載の方法。

【請求項13】 アルミニウムのMg含有合金をハンダ付けする、請求項1記載の方法。

【請求項14】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩、ハンダ合金前駆体並びに場合によりフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩を含有するか、またはこれらからなり、アルカリ金属がカリウム、セシウムまたはルビジウムである、アルミニウムおよびアルミニウム合金をハンダ付けするために使用可能なフラックス。

【請求項15】 フルオロ亜鉛酸セシウムを5モル%より多く、有利には30質量%より多く、ただし100質量%より少量で含有する、アルミニウムおよびアルミニウム合金をハンダ付けするために使用可能なフラックス。

【請求項16】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩5～95質量%およびハンダ合金、ハンダ合金前駆体、例えば珪素、銅、亜鉛および／またはゲルマニウム、またはフルオロ珪酸アルカリ金属塩、5～95質量%を含有するか、これらからなり、かつアルカリ金属がカリウム、セシウムまたはルビジウムである、フラックス。

【請求項17】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩5～90質量%、ハンダ合金前駆体5～90質量%およびフルオロアルミニウム酸カリウム5～90質量%を含有するかまたはこれらからなる、請求項16記載のフラックス。

【請求項18】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩5～95質量%およびフルオロ珪酸アルカリ金属塩95～5質量%を含有するか、またはこれらからなり、アルカリ金属がカリウム、セシウムまたはルビジウムである、フラックス。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年6月21日(2000. 6. 21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

フルオロアルミニウム酸のセシウム塩を含有するフラックスは例えばUS-A 4670067 (Suzuki) およびUS-A 5171377 (Shimizu) に記載されている。付加的にフルオロアルミニウム酸カリウム-フラックスを含有していてよい、この種のフラックスは、特に高いマグネシウム含量のアルミニウム合金のハンダ付けに好適である。

米国特許第4906307号明細書はアルミニウム合金からなる部材のハンダ付け法を記載している。実施形によれば K_2SiF_6 、 ZnF_2 、 NaF および AlF_3 を含有するフラックスを使用することが記載されている。ハンダメッキされた部材をハンダ付けしている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

錯体フッ化物をベースとするフラックスの使用下にアルミニウムおよびアルミニウム合金をハンダ付けするための本発明による方法は、フラックスがフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩、またはアルカリ金属フッ化物およびフッ化亜鉛の混合物を融剤として含有し、温度420～590℃の範囲でハンダ付けを行うことからなり、この際アルカリ金属はカリウム、セシウムまたはルビジウムを表す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】

“フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩”という概念は、一般式 $(MF)_x \cdot (ZnF_2)_y$ 、(式中、 $M = K, Rb, Cs$ 、および $0 < x \leq 4$ 並びに $0 < y \leq 4$) の化合物を包含する。“アルカリ金属フッ化物”とは、カリウム、ルビジウムおよびセシウムのフッ化物を包含する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】

本発明の課題は、アルミニウムおよびアルミニウム合金のハンダ付けに使用可能なフラックスであり、このフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩およびハンダ合金または特にハンダ合金前駆体を含有しており、場合によりフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩および場合により助剤を含有するか、またはこれからなり、アルカリ金属とは、カリウム、セシウムおよびルビジウムである。有利なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムであり；有利なハンダ合金前駆体は珪素、銅、亜鉛またはゲルマニウムまたはフルオロ珪酸金属塩、有利にフルオロ珪酸アルカリ金属塩、特にフルオロ珪酸カリウムおよび／またはフルオロ珪酸セシウムである。所望の場合、常用の助剤、例えば結合剤、キャリアーまたは安定化剤を含有してよい。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はすでに2質量%からハンダ挙動にプラスの影響を確認可能である。助剤、例えば結合剤をフラックスの全量に対して10～90質量%の量で含有してよい。フラックスは実施形においては有利にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩を（唯一のフラックス作用を有する成分として）5～9

5質量%の量で、およびハンダまたはハンダ前駆体を5～95質量%の量で含有するか、またはこれらからなり、この際アルカリ金属はカリウム、セシウムまたはルビジウムである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

本発明によるフラックスもしくは本発明によるフラックスの使用下にアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるハンダ付けされた部材からなる構造群も製造することができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】

収率：（理論値の）95.4%

分析：XRDは純粋な $KZnF_3$ を証明する；参照スペクトルで同定。DTAは650℃まで全く相転換を示さない。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】

収率：（理論値の）52.8%

分析：Cs33.9%、Zn37.9%

XRD、参照スペクトルなし。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】

収率：（理論値の）52.8%

分析：Cs49.0%、Zn27.2%

XRD、参照スペクトルなし。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】

収率：（理論値の）67.3%

分析：Cs58%、Zn26.1%

XRD、参照スペクトルなし。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】

収率：（理論値の）73.5%

分析：Cs85.5%、Zn36.2%

XRD、参照スペクトルなし。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】

収率：（理論値の）95.0%

分析：XRD、参照スペクトル201182で同定。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

【0053】

収率：（理論値の）93.8%

分析：XRD、参照スペクトル201016。

【手続補正書】

【提出日】平成12年9月26日(2000. 9. 26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1により製造されたフルオロ亜鉛酸カリウム(JF009400)のXRDのスペクトルを示すグラフ図。

【図2】

実施例2により製造されたフルオロ亜鉛酸セシウム(JF009403)のXRDスペクトルを示すグラフ図。

【図3】

実施例3により製造されたフルオロ亜鉛酸セシウム(JF009404)のXRDスペクトルを示すグラフ図。

【図4】

実施例4により製造されたフルオロ亜鉛酸セシウム(JF009415)のXRDスペクトルを示すグラフ図。

【図5】

実施例5により製造されたフルオロ亜鉛酸セシウム(JF009418)のXRDスペクトルを示す図。

【図6】

実施例6により製造されたフルオロ亜鉛酸ナトリウム(JF009419)のXRDスペクトル201182を示す図。

【図7】

実施例7により製造されたフルオロ亜鉛酸ルビジウム(JF009420)のXRDスペクトル201016を示す図。

【手續補正2】

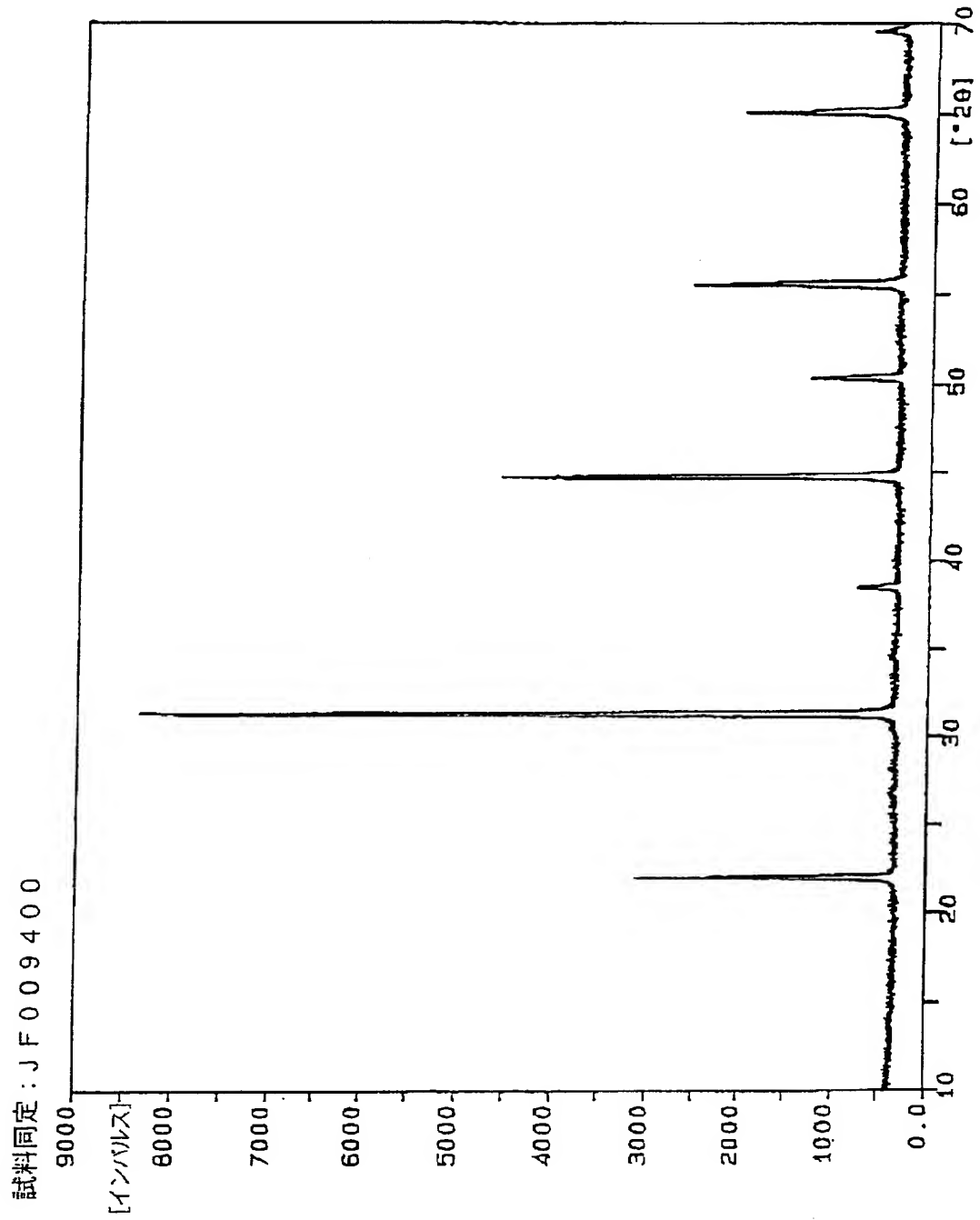
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

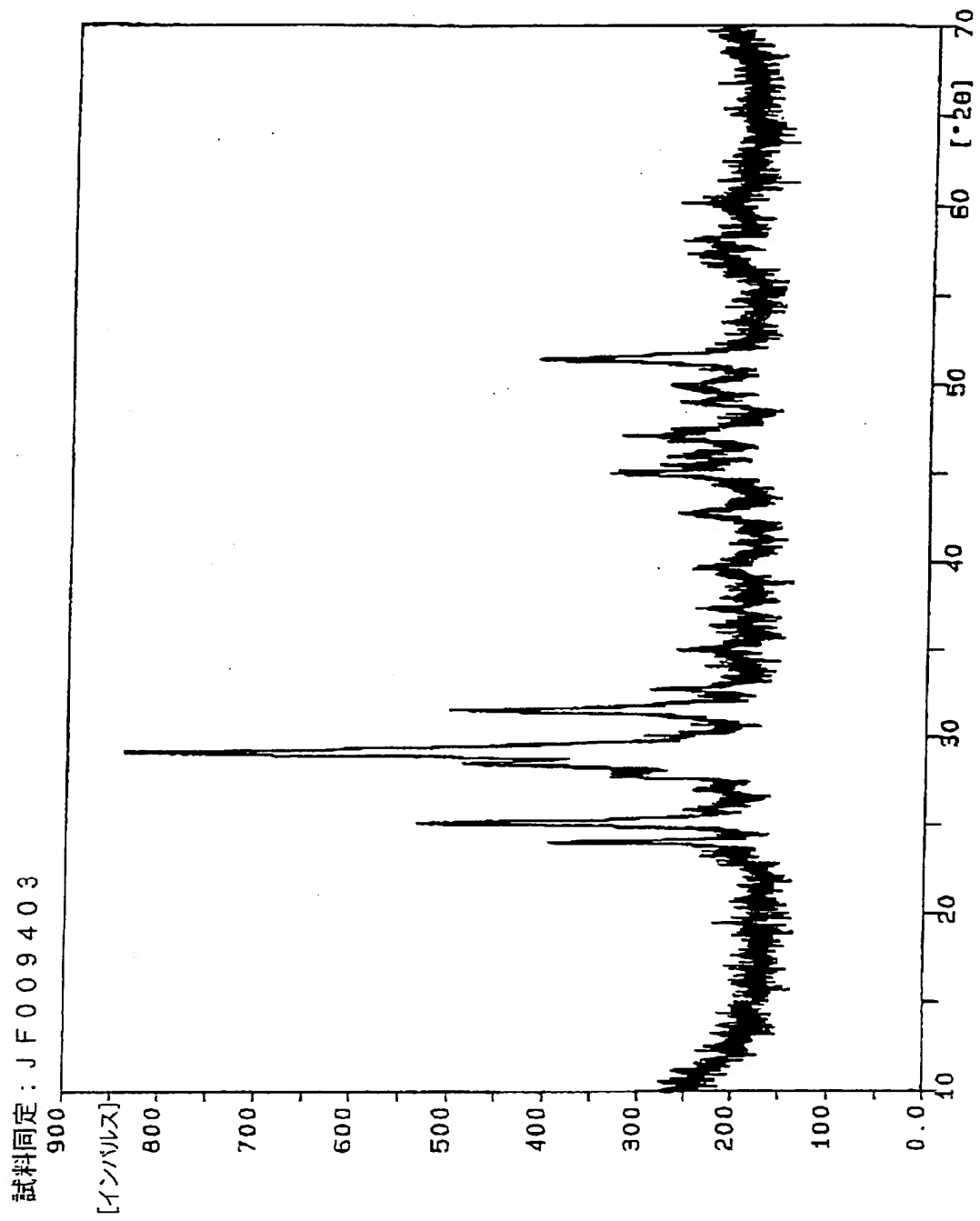
【補正方法】変更

【補正内容】

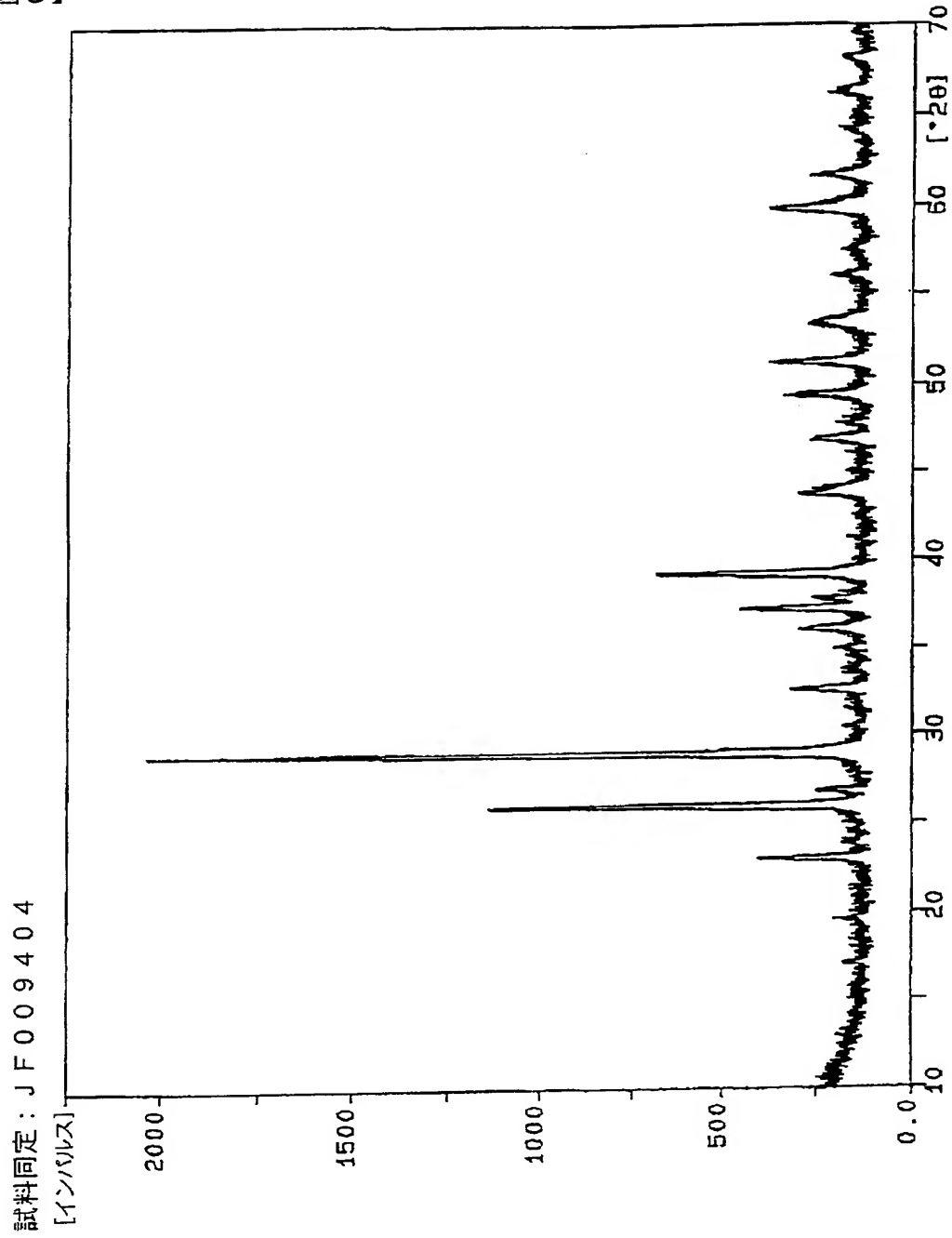
【図1】



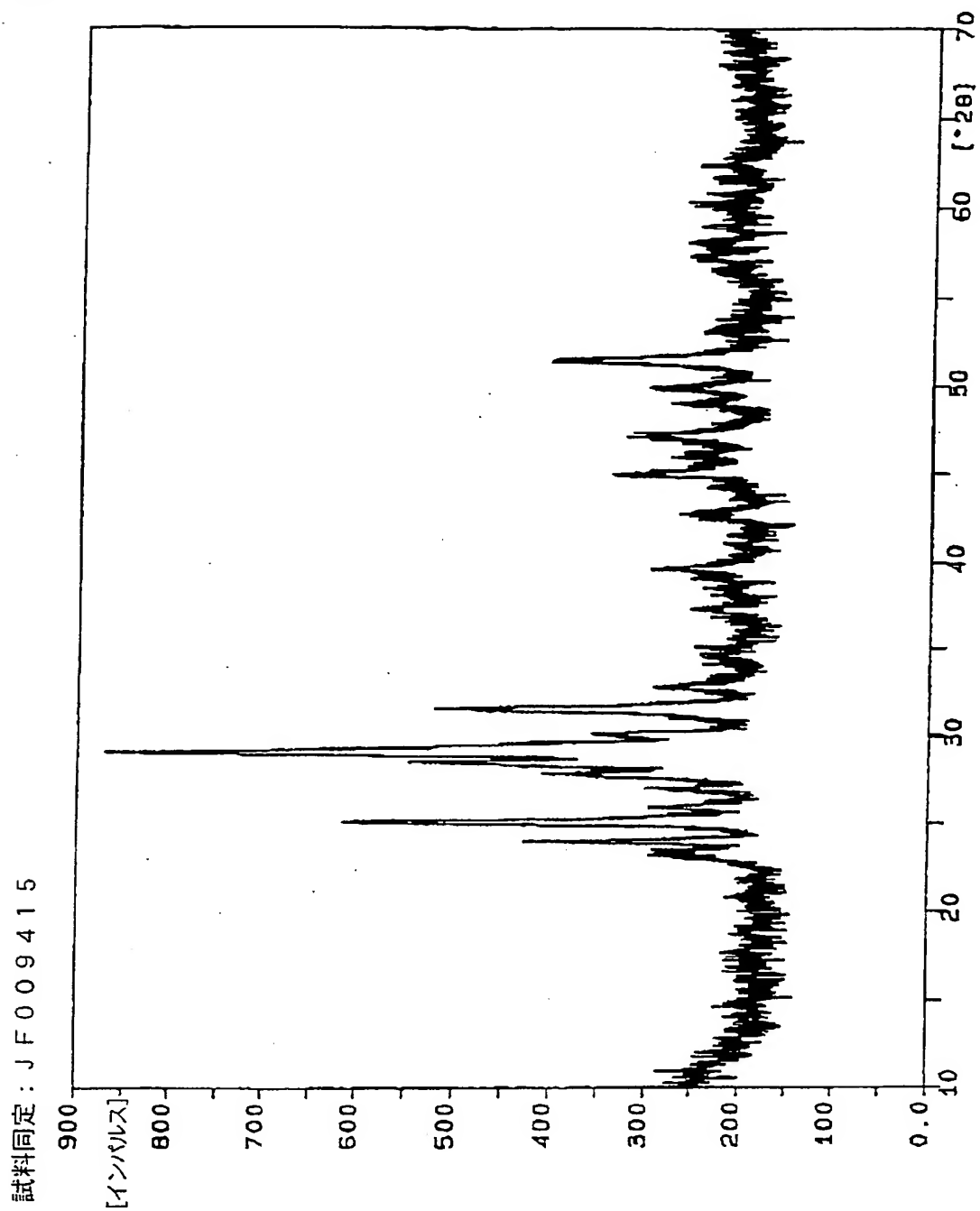
【図2】



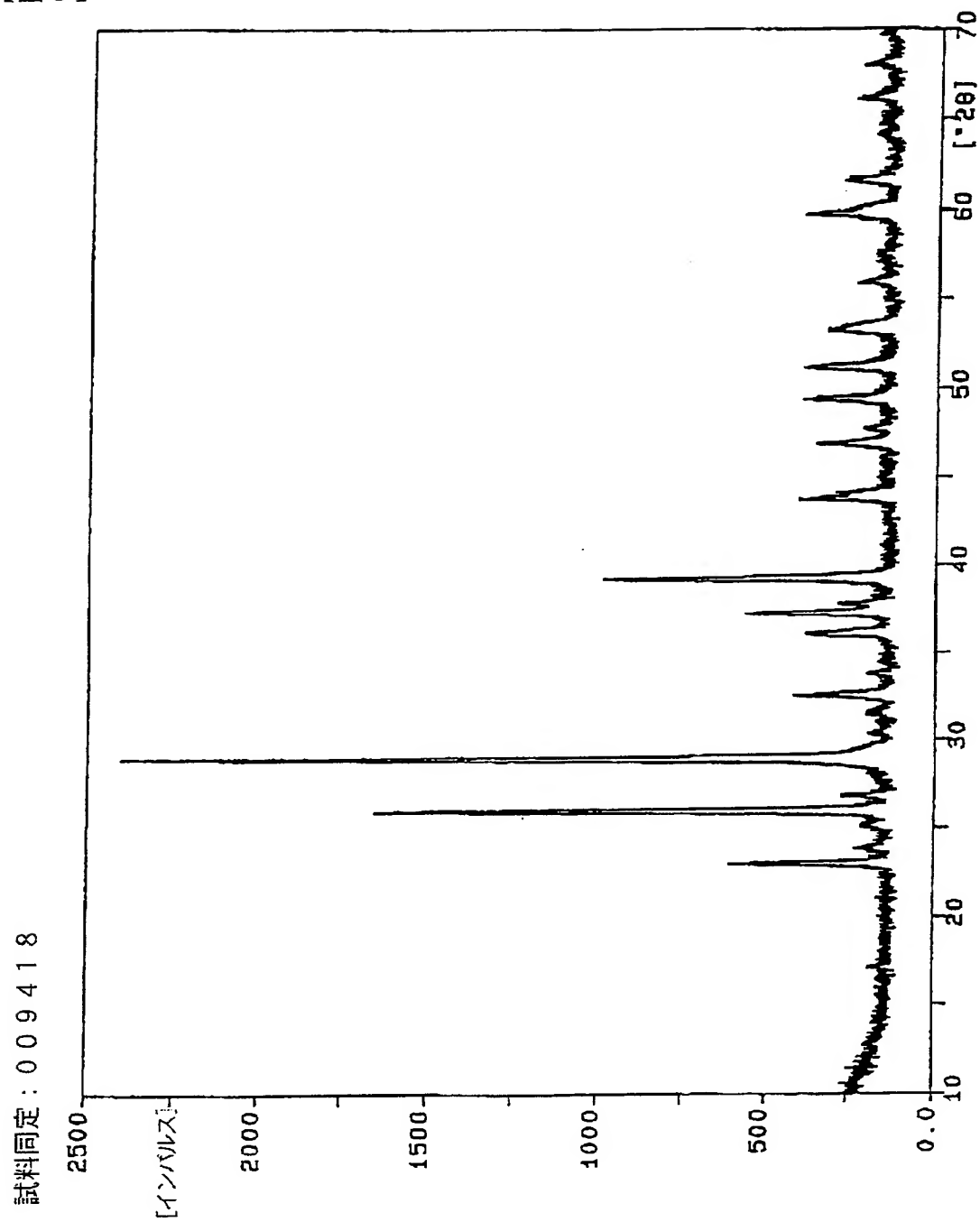
【図3】



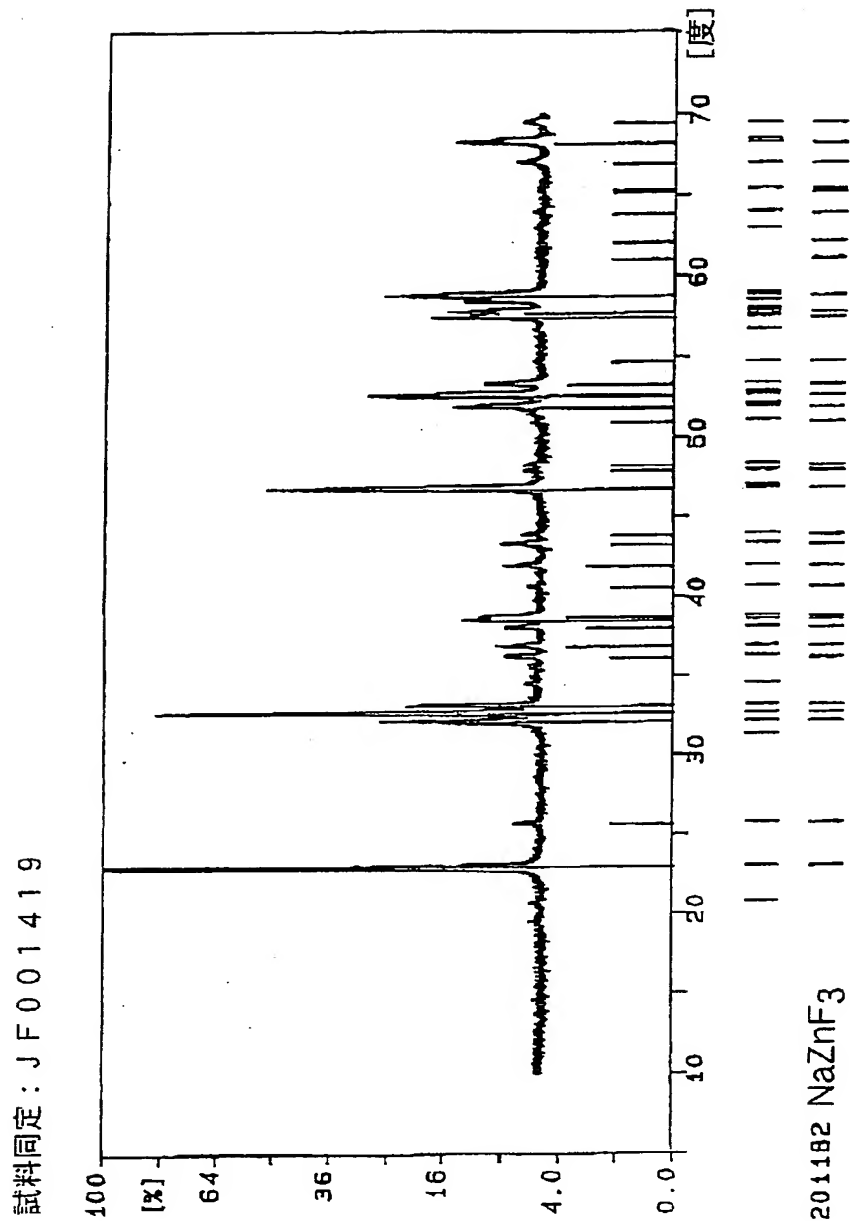
【図4】



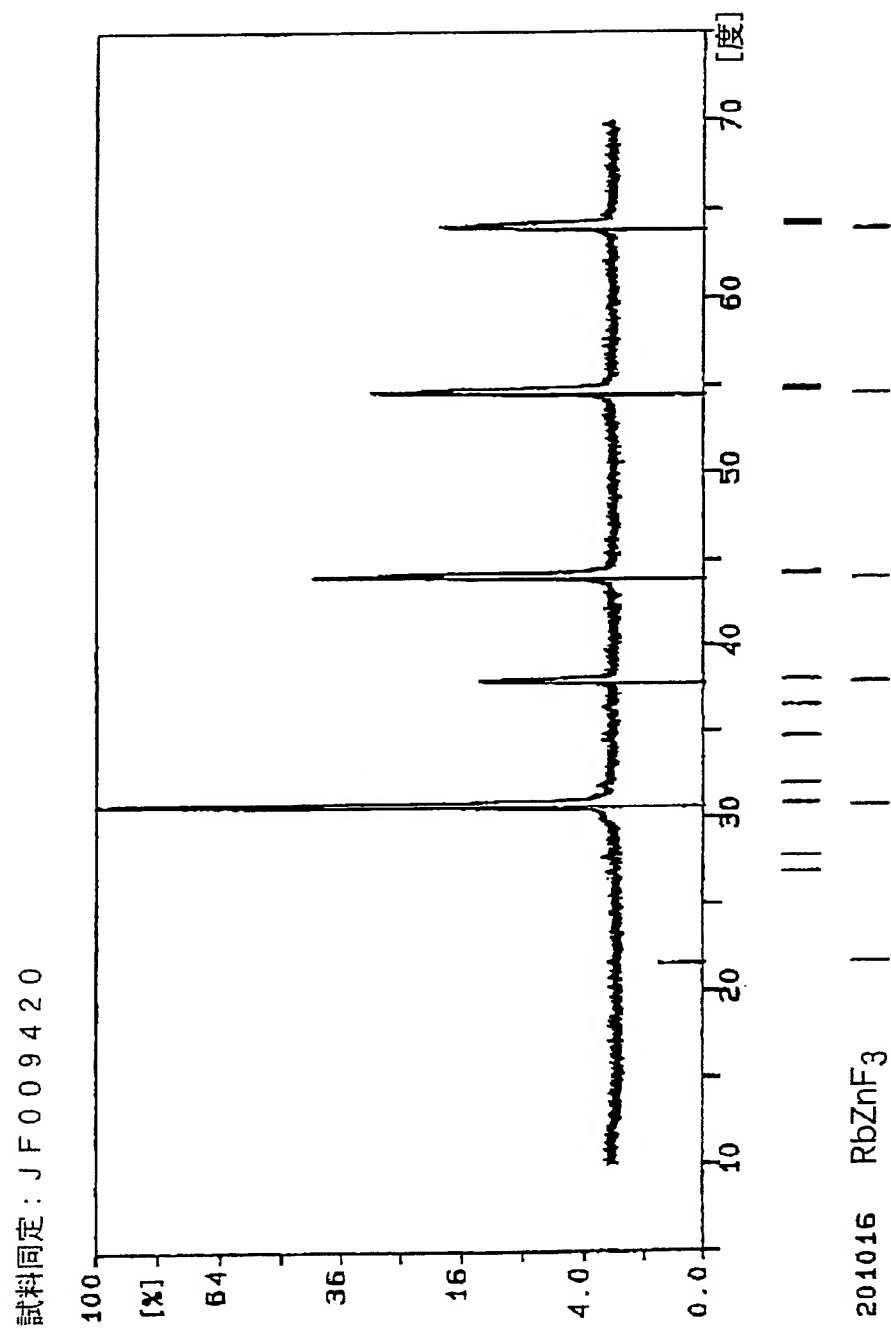
【図5】



【図6】



【図7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B23K35/363 //B23K103/10		International Application No. PCT/DE 99/00851
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B23K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 659 519 A (NIPPON DENSO CO) 28 June 1995 (1995-06-28) cited in the application claims; examples	1
X	EP 0 399 050 A (FURUKAWA ALUMINIUM) 28 November 1990 (1990-11-28) example 12	1,2,15, 20
X	EP 0 131 444 A (HITACHI LTD) 16 January 1985 (1985-01-16) cited in the application page 5 - page 6	1,15
X	US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUYA) 6 March 1990 (1990-03-06) claims; examples	1,9,10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 30 July 1999		Date of mailing of the international search report 06/08/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5010 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Facs (+31-70) 340-2016		Authorized officer Mollet, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/DE 99/00851

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 438 955 A (ALCAN RES & DEV) 9 June 1976 (1976-06-09) cited in the application ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18 July 1991 (1991-07-18) & JP 03 099795 A (FURUKANA ALUM CO LTD), 24 April 1991 (1991-04-24) cited in the application abstract ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 175 (M-596), 5 June 1987 (1987-06-05) & JP 62 006774 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 13 January 1987 (1987-01-13) abstract ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 160 (M-592), 23 May 1987 (1987-05-23) & JP 61 293699 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 24 December 1986 (1986-12-24) abstract ---	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Union Application No.

PCT/DE 99/00851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0659519 A	28-06-1995	JP 7227695 A	29-08-1995
		AU 682419 B	02-10-1997
		AU 8166194 A	29-06-1995
EP 0399050 A	28-11-1990	JP 2258162 A	18-10-1990
		JP 2258163 A	18-10-1990
		JP 2258164 A	18-10-1990
		JP 2147164 A	06-06-1990
		JP 2169198 A	29-06-1990
		JP 2685859 B	03-12-1997
		AU 625442 B	09-07-1992
		AU 4637289 A	26-06-1990
		CA 2006428 A	23-06-1990
		CA 2006659 A	23-06-1990
EP 0131444 A	16-01-1985	WO 9006204 A	14-06-1990
		JP 1483279 C	27-02-1989
		JP 60015064 A	25-01-1985
		JP 63028705 B	09-06-1988
		CA 1220194 A	07-04-1987
		DE 3469414 A	31-03-1988
US 4906307 A	06-03-1990	US 4645119 A	24-02-1987
		JP 1202396 A	15-08-1989
		JP 2607585 B	07-05-1997
		JP 1104497 A	21-04-1989
		JP 1143796 A	06-06-1989
		JP 4075119 B	27-11-1992
GB 1438955 A	09-06-1976	CA 1320416 A	20-07-1993
		ZA 7305010 A	29-01-1975
		AU 5864973 A	30-01-1975
		CA 1046208 A	16-01-1979
		CH 582040 A	30-11-1976
		IT 991492 B	30-07-1975
		JP 1290530 C	29-11-1985
		JP 50039660 A	11-04-1975
		JP 58027037 B	07-06-1983
		SU 1094580 A	23-05-1984
		US 3951328 A	20-04-1975
JP 03099795 A	24-04-1991	NONE	
JP 62006774 A	13-01-1987	NONE	
JP 61293699 A	24-12-1986	NONE	

フロントページの続き

- (71)出願人 Hans-Böckler-Allee
20, D-30173 Hannover, BRD
- (72)発明者 アンドレアス ベッカー
ドイツ連邦共和国 ラッヘンドルフ マル
ティン-オッテンスーリング 7